

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118480

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

C08L 33/14

C08L101/02

H01M 10/36

(21)Application number : 05-287605

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 21.10.1993

(72)Inventor : TAKAHASHI KENICHI

AKASHI HIROYUKI

NODA KAZUHIRO

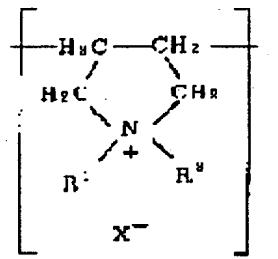
TANAKA KOICHI

(54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject electrolyte composed of an organopolymer having a specified structure, a nitrogen-containing heterocyclic quaternary ammonium salt and a metal salt, free from a fear about electronic conduction, exhibiting a high ionic conductivity even in the vicinity of room temperatures and excellent in film forming properties and strength, etc.

CONSTITUTION: This electrolyte is composed of (A) an organopolymer having an alkyl quaternary ammonium salt structure, (B) a nitrogen-containing heterocyclic quaternary ammonium salt and (C) a metal salt. As the component (A) of this electrolyte, a homopolymer of N,N-dimethyl-3-pyrrolinium chloride represented by formula I (R₁ and R₂ are CH₃; X⁻ is Cl⁻) and having 500000 average molecular weight is used. As the components (B) and (C), butylpyridinium chloride which is a compound in the case of k=4 and Y⁻=Cl⁻ in formula II and AlCl₃ are respectively used. The ratio of the components (A), (B) and (C) is preferably (A)=5 to 20(mol)%, (B)=25 to 50(mol)% and (C)=70 to 30(mol)%. In addition, the above electrolyte can be obtained generally by uniformly dissolving the components (A) to (C) in a solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3407363

[Date of registration] 14.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

JP-A-7-118480

published on May 9, 1995

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118480

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/14	L H T			
101/02	L T B			
H 0 1 M 10/36		A		

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平5-287605	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月21日	(72) 発明者	高橋 賢一 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
		(72) 発明者	明石 寛之 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
		(72) 発明者	野田 和宏 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 田治米 登 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

(57) 【要約】

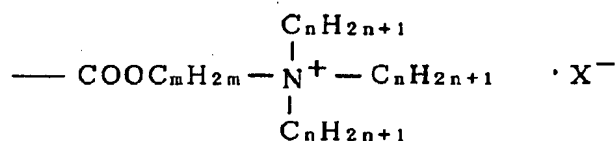
【目的】 電子導電性のおそれがなく、室温付近でも高いイオン導電性を発揮し、かつ成膜性、機械強度、柔軟性にも優れた高分子固体電解質を得る。

【構成】 高分子固体電解質が、アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩からなる。この場合、アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子としては、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル四級塩、ポリジメチルアミノプロピルメタクリルアミド塩化メチル四級塩、ポリ(N, N-ジメチル-3-ピロリニウムクロライド)等のように、アルキル四級アンモニウム塩構造を有機高分子の側鎖の末端部あるいは有機高分子の主鎖に有するものを使用し、また、含窒素複素環式四級アンモニウム塩と金属塩としては、ハロゲン化アルキルピリジニウムとハロゲン化アルミニウムのように両者で常温熔融塩を形成するものを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩からなることを特徴とする高分子固体電解質。 *

*【請求項2】 有機高分子が、その側鎖の末端部に次式(1)で示されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有する請求項1記載の高分子固体電解質。
【化1】



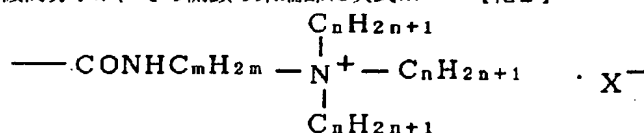
(1)

(式中、mは1～3の整数、nは1～4の整数、X⁻は対アニオンを表す。)

※(2)で示されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有する請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 有機高分子が、その側鎖の末端部に次式※

【化2】



(2)

(式中、mは1～3の整数、nは1～4の整数、X⁻は対アニオンを表す。)

★マーと他のビニル系モノマーとの共重合体である請求項20 2～4のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 有機高分子のアルキル四級アンモニウム塩構造の対アニオンが、Cl⁻、Br⁻又はI⁻である請求項2又は3に記載の高分子固体電解質。

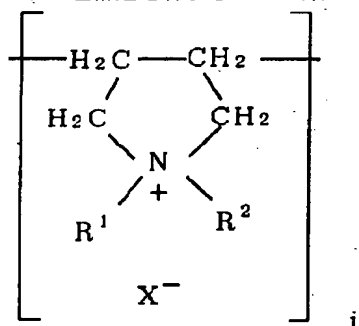
【請求項5】 有機高分子が、式(1)又は式(2)のアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーの単独重合体である請求項2～4のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項6】 有機高分子が、式(1)又は式(2)のアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノ★

【請求項7】 有機高分子のモノマーの構成比が、式(1)又は式(2)のアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマー90mol%以上である請求項6記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 有機高分子が、次式(3)で示されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有する請求項1記載の高分子固体電解質。

【化3】



(3)

(式中、R¹及びR²はそれぞれ低級アルキル基、X⁻は対アニオン、iは任意の整数を表す)

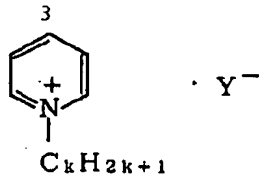
【請求項9】 有機高分子のアルキル四級アンモニウム塩構造の対アニオンが、Cl⁻、Br⁻又はI⁻である請求項8記載の高分子固体電解質。

【請求項10】 有機高分子の平均分子量が20000～500000である請求項8または9記載の高分子固

体電解質。

【請求項11】 含窒素複素環式四級アンモニウム塩が、次式(4)で示されるアルキルピリジニウム塩である請求項1～10のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【化4】



(式中、kは1～4の整数、Y⁻は対アニオンを表す。)

【請求項12】 含窒素複素環式四級アンモニウム塩の対アニオンが、Cl⁻、Br⁻又はI⁻である請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項13】 金属塩が、AlCl₃、AlBr₃又はAlI₃である請求項1～12のいずれかに記載の高分子固体電解質。

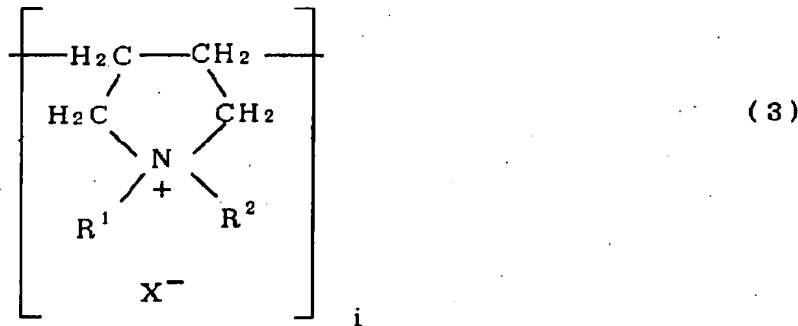
【請求項14】 有機高分子のアルキル四級アンモニウム塩構造1molあたり、AlCl₃、AlBr₃又は*

*AlI₃を2mol以下含有する請求項2～7のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項15】 有機高分子のアルキル四級アンモニウム塩構造1molあたり、AlCl₃、AlBr₃又はAlI₃を0.5mol以上含有する請求項8～10のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項16】 有機高分子が、請求項8に記載の次式(3)

【化5】



で示されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子であって、そのR¹及びR²がそれぞれメチル基、X⁻がCl⁻であり、且つ平均分子量が500000であるポリ(N,N-ジメチル-3-ピロリニウムクロ

※ロライド)であり、含窒素複素環式四級アンモニウム塩が請求項11に記載の次式(4)

【化6】



で示されるアルキルピリジニウム塩であって、そのkが4、Y⁻がCl⁻であるブチルピリジニウムクロライドであり、金属塩がAlCl₃であり、これらの組成比が、N,N-ジメチル-3-ピロリニウムクロライドユニット5～20mol%、ブチルピリジニウムクロライド25～50mol%、AlCl₃70～30mol%である請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項17】 アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩を有機溶媒に溶解させ、キャスト法によりフィルム化することを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法。

【請求項18】 有機溶媒が低級アルコール又はニトロ

メタンである請求項17記載の高分子固体電解質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、高分子固体電解質に関する。さらに詳しくは、この発明は、常温熔融塩及びアルミニウム系の導電性キャリアを含有することにより高いイオン導電性を発揮し、かつ成膜性、機械強度、柔軟性にも優れた高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質を用いて全固体系の電池を構成することにより、電池内の内容物の漏液がなくなり電池の信頼性が向上すること、また電池の薄型化、積層化

が可能となることなどから、固体電解質は電池その他の電気化学デバイス材料として注目されている。

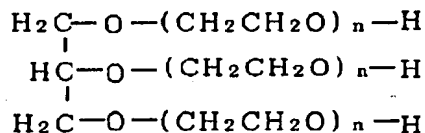
【0003】ところで、固体電解質として要求される特性としては、一般に、(a) イオン導電性は高いが、電子導電性はないこと、(b) 薄く成形できるように成膜性が優れていること、(c) 可撓性が優れていること、等があげられる。

【0004】また、固体電解質の種類としては、無機材料からなるものと有機材料からなるものがある。このうち、無機材料からなる固体電解質は、比較的イオン導電性は高い。しかしながら、結晶体であるために機械的強度が乏しく、可撓性のある膜に加工することが困難であり、そのためにデバイスに応用する場合に著しく不利となっている。

【0005】これに対して、有機材料からなる高分子固体電解質は、可撓性のある薄膜に成形することが容易であり、またそのような薄膜には高分子特有の柔軟性により優れた機械的性質を付与することが可能となる。そのため、高分子固体電解質からなる薄膜には、電極-高分子固体電解質間のイオン電子交換反応過程で生じる体積変化にも柔軟に適應させることも可能となる。このような理由から、高分子固体電解質は高エネルギー密度電池、特に薄型電池の固体電解質材料として有望視されている。

【0006】このような高分子固体電解質としては、ポリエーテル構造を有するポリエチレンオキサ이드(—CH₂CH₂O—)：以下PEOと略する)とLi塩やNa塩等のアルカリ金属塩との複合体が、高いアルカリ金属イオン導電性を示すことが知られている。そして、この複合体をはじめとして種々の高分子固体電解質でのイオン導電性機構や分子構造等の理論的研究、あるいは電池等の電気化学デバイスへの応用研究が活発に進められている。

【0007】ところで、高分子固体電解質におけるイオン導電は、高分子マトリックス中のアルカリ金属塩が、*



また、PEOをエステル架橋することにより結晶性を抑制する試みも行われている。このような架橋構造は無定形高分子のイオン導電率を大きく低下させることなく機械的特性を向上させるための手段としては有効である。しかしながら、このような手段によっても、イオン導電率を向上させることについては十分な成果を得るには至っていない。

【0012】一方、複合体膜の構成高分子であるPEOの分子量を10000よりも小さくすることによって室

* 高分子マトリックス中の無定形部分においてその高分子を選択的にイオン化し、高分子中の配位性原子と相互作用しながらマトリックス内を電界に沿って拡散移動することにより達成され则认为られている。例えば、PEOとアルカリ金属塩からなる複合体膜においては、アルカリ金属イオンと主鎖中の誘電率の高いエーテル結合部の酸素とが相互作用し、無定形部の熱による分子鎖のセグメント運動によりイオン導電が示されると考えられている。

10 【0008】

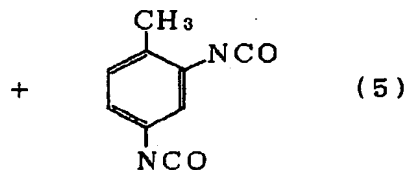
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高分子固体電解質は、一般に無機材料からなる固体電解質に比べて室温付近でのイオン導電率が小さいという問題点を有している。さらに、イオン導電率を向上させようとすると成膜性や可撓性が低下するという問題点を有している。

【0009】例えば、PEOとアルカリ金属塩との複合体膜の場合、その構成有機高分子であるPEOの分子量が10000程度の場合には、成膜性に優れ、イオン導電率も100℃以上の高温では $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度の比較的高い値を示す。しかし、この複合体膜は結晶性であるため、60℃以下の温度ではイオン導電率が急激に低下し、室温では 10^{-7} S/cm 程度以下という非常に低い導電率を示す。このため、このPEOとアルカリ金属塩との複合体膜は、室温を使用温度領域とする通常の電池の材料としては組み入れることが不可能となっている。

【0010】そこでイオン導電率を向上させるために、次式(5)に示すように、PEOにトルエンジイソシアネート(TDI)を反応させ、PEOの末端水酸基をウレタン架橋することにより結晶性を抑制する試みが行われている。

【0011】

【化7】



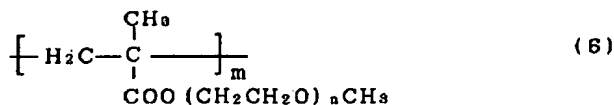
温付近でのイオン導電率を向上させることができる。しかしながら、この場合には成膜性が著しく低下し、フィルム化が困難となる。

【0013】また、イオン導電率を向上させるためにアルカリ金属塩の濃度を高くすることが考えられるが、この場合には複合体膜のガラス転移点T_gも上がり、そのためにかえってイオン導電率が低下してしまう。このように、キャリア密度の増加と導電率の増加とを同時に達成することはできない。

【0014】他の高分子固体電解質としては、上述のPEOとアルカリ金属塩からなる複合体の類似化合物であって、次式(6)

*【0015】
【化8】

*

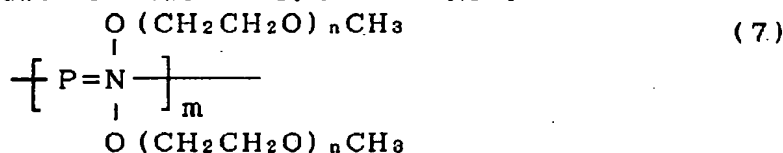


(式中、m及びnは任意の整数を表す。)に示すように、側鎖にPEO構造を有するアクリル系又はメタクリル系の有機高分子を使用したものが知られている。また、

※た、次式(7)

【0016】

※10 【化9】

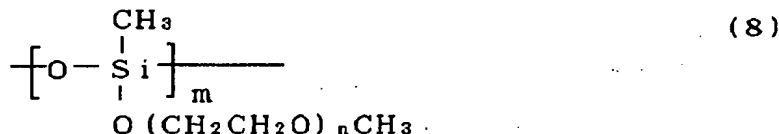


(式中、m及びnは任意の整数を表す。)に示すように、側鎖にPEO構造を有し、主鎖が-P=N-からなるポリホスフェン系の有機高分子や、次式(8)

★【0017】

【化10】

★



(式中、m及びnは任意の整数を表す。)に示すように、側鎖にPEO構造を有し、主鎖が-Si-O-からなるシロキサン系の有機高分子を使用したものも知られている。

【0018】これらの有機高分子とアルカリ金属塩からなる高分子固体電解質のイオン導電率は、室温で $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、PEOとアルカリ金属塩からなる複合体膜に比べてやや改善されているが、実用上はまだ不十分である。また、成膜性や可撓性も十分とはいえない。

【0019】一方、現在、高容量の電池としてリチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池が注目されているが、ポータブル機器の普及に伴ってさらに小型軽量かつ高容量の二次電池の開発が切望されている。そして、そのような電池の1つとして、アルミニウム金属を負極材料としたものがあげられる。アルミニウム金属を負極材料とした電池は、理論的には、従来のリチウムイオン二次電池と比べて体積あたり4倍の容量の高密度電池を実現できる可能性をそなえており、電池の製造コストも抑制することが可能となる。そこで、アルミニウム金属を負極材料とした電池が有望視されている。

【0020】しかしながら、電池アルミニウム金属を負極材料とし、電解液を用いて電池系を組んだ電解液型の電池で、実用上使用できるものは未だ得られていない。この理由としては、以下の(a)及び(b)をあげるこ

とができる。

(a) アルミニウムは熱力学的に水素よりも著しく還元されにくいいため、電解液を水溶液系とすると電気化学的に可逆な反応は期待できず、そのために非水系の電池を組まなくてはならないこと。

(b) アルミニウムの表面には、絶縁性が高く、強固で緻密な不動態酸化被膜が存在するので、放電時にアルミニウムの溶解が極めて困難となり、放電特性が低下すること。また、同様に、充電時にアルミニウムの析出が困難となり、充電特性も低下すること。

【0021】また、小型軽量かつ高容量の二次電池を得るための新たな電池の材料系として、次のような材料系が注目されている。即ち、ある種のビリジン系あるいはイミダゾリウム系の四級アンモニウム塩と塩化アルミニウムがある構成比において室温で熔融塩(常温熔融塩)を形成し、この状態で極めて高いイオン導電性を示すことが報告され、この系が電池の電解液として注目され、研究されている。しかしながら、この材料系を使用した場合、電池はある程度以上の温度でなければ機能せず、室温又はそれ以下の低温では実用上使用できないという問題も残されている。

【0022】この発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、電子導電性のおそれがなく、室温付近でも高いイオン導電性を発揮し、かつ成膜性、機械強度、柔軟性にも優れた高分子固体電解質を得ることを目的とする。より具体的には、前述のように、

常温熔融塩が室温における導電性の問題を有しているものの電池の電解液として有望であり、またアルミニウム金属を負極材料とする電解液型の電池が未だ開発段階ではあるが、高密度電池として有望であることに鑑み、常温で熔融塩を形成する材料系を高分子固体系に展開させ、高分子固体状態でありながら熔融塩としてのイオン性液体の性質が発揮されるようにし、かつ高密度なイオン導電を実現し得るアルミニウム系イオンをキャリアイオンとすることができる高分子固体電解質を得ることを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】この発明者らは、上述の目的を達成するために、高分子固体電解質を構成する有機高分子として、高密度のキャリアイオンを含有することができ、そのキャリアイオンと適度な相互作用をする官能基を含み、低温状態でも無定形状態を保持することによる十分なセグメント運動を確保することができ、かつ電子導電の生じるおそれのない高分子について研究した結果、アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子が好適であることを見出し、さらに、高分子固体電解質としては、このアルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子中に、アルキルビリジニウム系の四級アンモニウムハロゲン化物等の含窒素複素環式四級ア

*ンモニウム塩とハロゲン化アルミニウム等の金属塩との常温熔融塩を取り込ませたものが有効であることを見出し、この発明を完成させるに至った。

【0024】即ち、この発明は、アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩からなることを特徴とする高分子固体電解質を提供する。

【0025】また、この発明は、アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩を有機溶媒に溶解させ、キャスト法によりフィルム化することを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法を提供する。

【0026】以下、この発明を詳細に説明する。

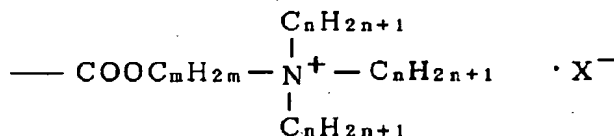
【0027】この発明の高分子固体電解質は、アルキル四級アンモニウム塩構造を有する有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩の三成分を必須の構成成分としている。

【0028】ここで、この発明の高分子固体電解質に使用する有機高分子としては、アルキル四級アンモニウム塩構造を有するものとする。このような有機高分子の好ましい例としては、例えば、次式(1)

【0029】

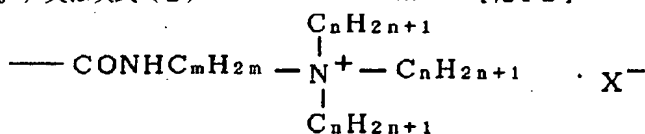
【化11】

(1)



(式中、mは1～3の整数、nは1～4の整数、X⁻は 30※【0030】
対アニオンを表す。)又は次式(2)

※ 【化12】



(2)

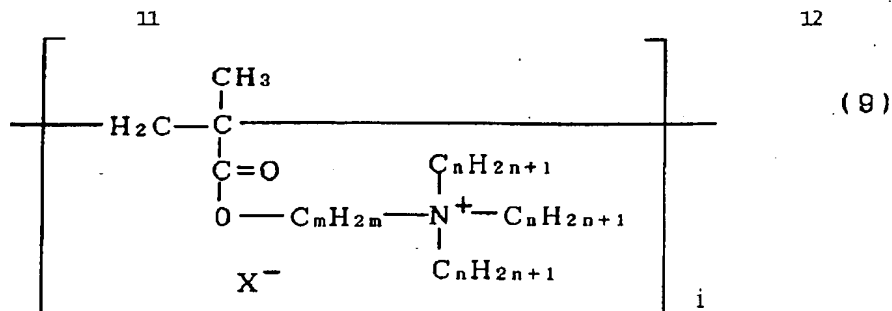
(式中、mは1～3の整数、nは1～4の整数、X⁻は対アニオンを表す。)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を、その高分子側鎖の末端部にペンダント型に有しているものをあげることができる。この場合、高分子の主鎖の構造には、特に制限はない。また、アルキル四級アンモニウム基の対アニオンX⁻としては、Cl⁻、Br⁻又はI⁻が好ましい。

【0031】このような有機高分子は、式(1)または式(2)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を

有するビニル系モノマーの単独重合体、又はそのようなビニル系モノマーと他のビニル系モノマーとの共重合体として得ることができる。例えば、式(1)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーの単独重合体として得られる有機高分子の例としては、次式(9)

【0032】

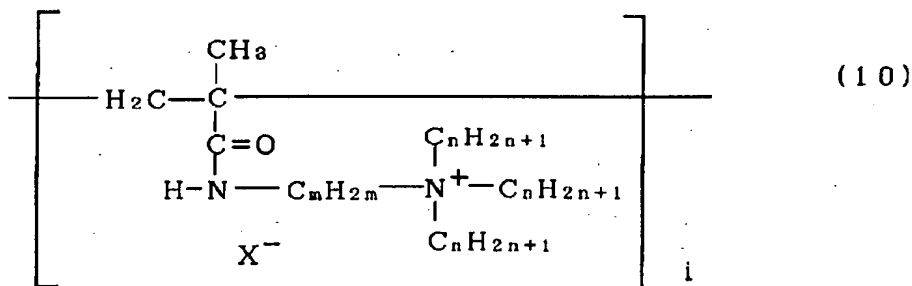
【化13】



(式中、 m は1~3の整数、 n は1~4の整数、 X^- は対アニオン、 i は任意の整数を表す。)で表されるものをあげることができ、中でも、 $m=2$ 、 $n=1$ 、 $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ のジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル四級塩(以下、DAECと略する)の単独重合体を好ましい例としてあげることができる。また、式(2)で*

10* 表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーの単独重合体として得られる有機高分子の例としては、次式(10)

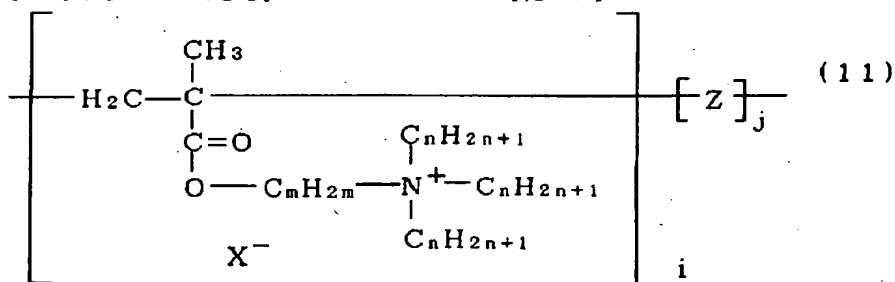
【0033】
【化14】



(式中、 m は1~3の整数、 n は1~4の整数、 X^- は対アニオン、 i は任意の整数を表す。)で表されるものをあげることができ、中でも、 $m=3$ 、 $n=1$ 、 $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ のジメチルアミノプロピルメタクリルアミド塩化メチル四級塩(以下、DAPCと略する)の単独重合体を好ましい例としてあげることができる。

※【0034】また、式(1)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーと他のビニル系モノマーとの共重合体として得られる有機高分子の例としては、次式(11)

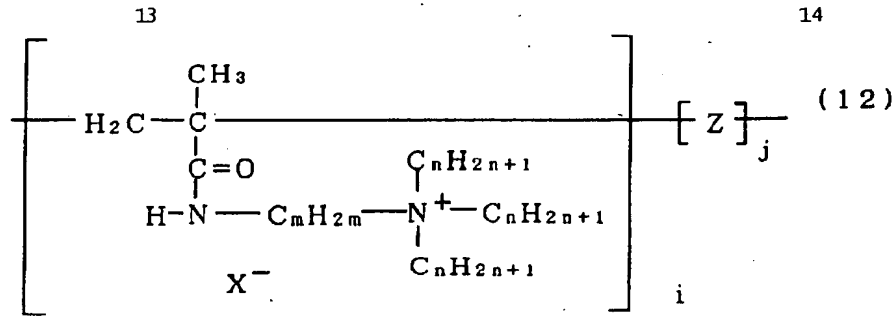
【0035】
※【化15】



(式中、 m は1~3の整数、 n は1~4の整数、 X^- は対アニオン、 i 及び j はそれぞれ任意の整数、 Z は共重合させたビニル系モノマーによる高分子構成単位を表す。)で表されるものをあげることができ、式(2)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニ

ル系モノマーと他のビニル系モノマーとの共重合体として得られる有機高分子の例としては、次式(12)

【0036】
【化16】



(式中、 m は1～3の整数、 n は1～4の整数、 X^- は対アニオン、 i 及び j はそれぞれ任意の整数、 Z は共重合させたビニル系モノマーによる高分子構成単位を表す。)で表されるものをあげることができる。

【0037】これら式(11)及び(12)で表される共重合体を得るにあたり、高分子構成単位 Z を形成するビニル系モノマーとしては、ビニル系不飽和炭化水素を有するものが好ましい。ビニル系不飽和炭化水素を有するモノマーの具体例としては、例えば、アクリル系モノマー($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ (式中、 R はアルキル基)、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOM}$ (式中、 M はアルカリ金属)、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ (式中、 $n=1\sim 23$)等)、メタクリル系モノマー($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (式中、 R はアルキル基)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ (式中、 $n=1\sim 23$)等)、その他 $\text{CH}_2=[\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]_2$ (式中、 $n=1\sim 23$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ 、塩化ビニル、ビニルピロリドン等をあげることができる。

【0038】共重合体を得るにあたり、上述のようなビニル系モノマーは、一種類を使用してもよく、複数種を併用してもよい。

【0039】また、上述のようなビニル系モノマーを、DAECやDAPC等のアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーと共重合させるにあたり、各モノマーの構成比を変えることにより、各モノマーユニットの特性を兼ね備えた共重合体を得ることができるので、有機高分子の物理的・化学的性質を所望の性質に制御することが可能となる。例えば、アクリル酸メチル又はメタクリル酸メチルの含有率を増加させることにより、DAECやDAPCのそれぞれの単独重合体に比べて吸湿性を低下させることができる。また、ポリエーテル構造を側鎖に有するメタクリル系モノマーの含有率を

増加させると共重合体の結晶性が減少し、逆に可撓性が増加し、その結果、高分子固体電解質に好ましい成膜性を付与することが可能となる。

【0040】また、有機高分子を、式(1)または式(2)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーと他のビニル系モノマーとの共重合体として得る場合に、有機高分子のモノマー構成比としては、DAECやDAPE等の式(1)または式(2)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーが50mol%以上、特に90mol%以上となるようにすることが好ましい。通常、式(1)または式(2)で表されるアルキル四級アンモニウム塩構造を有するビニル系モノマーが50mol%を下回るとイオン導電性が低下する。

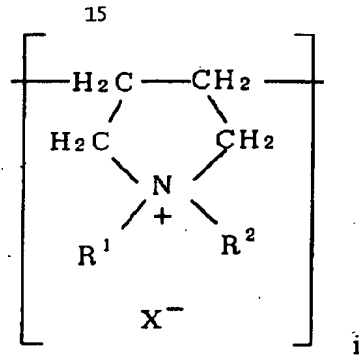
【0041】なお、有機高分子を共重合によって得る場合に、共重合させる方法は、常法によることができ、ラジカル重合、光重合法等を適用することができる。いずれの方法によっても、有機高分子のモノマー構成比は、反応開始時における仕込みモノマーの構成比に準じた値となる。

【0042】また、この発明の高分子固体電解質に使用する有機高分子としては、上述したDAEC又はDAP E等の単独重合体や、これらと他のビニル系モノマーとの共重合体の他に、さらにこれら単独重合体や共重合体と相溶性のある他の高分子をブレンドしたポリマーブレンドも使用することができる。

【0043】以上のような有機高分子の他に、この発明の高分子固体電解質に使用する有機高分子の好ましい例としては、アルキル四級アンモニウム塩構造がその高分子の主鎖に環状構造的に結合したモノマーユニットからなる有機高分子をあげることができる。このような有機高分子としては、例えば、次式(3)

【0044】

【化17】



(3)

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ低級アルキル基、 X^- は対アニオン、 i は任意の整数を表す) で示される有機高分子をあげることができる。この場合、有機高分子のアルキル四級アンモニウム塩構造の対アニオン X^- としては、 Cl^- 、 Br^- 又は I^- が好ましい。

【0045】このような式(3)で示される有機高分子の中でも、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ 、 $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ の N 、 N -ジメチル-3-ピロリニウムクロライド(以下、 DMPC と略する)の単独重合体であるポリ(N 、 N -ジメ

※チル-3-ピロリニウムクロライド)(以下、 PDMP と略する)を好ましい例としてあげることができる。 PDMP の平均分子量としては、20000~500000が好ましい。特に、有機高分子として平均分子量が500000程度の PDMP を使用し、含窒素複素環式四級アンモニウム塩として、後に詳述する次式

(4)

【0046】

【化18】



(4)

で示されるアルキルピリジニウム塩であって、その k が4、 Y^- が Cl^- であるブチルピリジニウムクロライドを使用し、金属塩として AlCl_3 を使用し、且つこれらの組成比を、 DMPC ユニット5~20mol%、ブチルピリジニウムクロライド25~50mol%、 AlCl_3 70~30mol%とした高分子固体電解質は高いイオン導電率を示し、また成膜性なども良好である。

【0047】この発明の高分子固体電解質は上述の有機※

※高分子の他に含窒素複素環式四級アンモニウム塩も構成成分とするが、ここで含窒素複素環式四級アンモニウム塩としては、ハロゲン化アルミニウム等の金属塩と常温熔融塩を形成するものを使用する。このような含窒素複素環式四級アンモニウム塩としては、例えば、次式

(4)

【0048】

【化19】



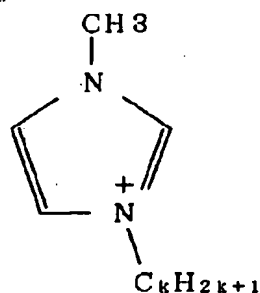
(4)

(式中、 k は1~4の整数、 Y^- は対アニオンを表す。)で示されるアルキルピリジニウム塩や、次式(13)

【0049】

【化20】

17

Y⁻

18

(13)

(式中、kは1~4の整数、Y⁻は対アニオンを表す。)で示されるアルキルイミダゾリウム塩、あるいはこれらに置換基を導入したもの等を好ましくあげることができる。このようなアルキルピリジニウム塩やアルキルイミダゾリウム塩としては、対アニオンが、Cl⁻、Br⁻又はI⁻であるものが好ましい。

【0050】また、この発明の高分子固体電解質は金属塩を構成成分とするが、この金属塩としては、AlCl₃、AlBr₃、AlI₃等のハロゲン化アルミニウム塩を好ましく使用することができる。なお、ハロゲン化アルミニウム塩のハロゲンアニオンの種類と上述のアルキル四級アンモニウム塩構造の対アニオンの種類とは必ずしも同じにする必要はない。また、金属塩としては、

【0051】高分子固体電解質を構成する有機高分子と金属塩との好ましい比率は、使用する金属塩の種類や有機高分子の種類等により異なるが、一般に、式(9)~

(12)で示される有機高分子のように、有機高分子が側鎖の末端部にアルキル四級アンモニウム塩構造を有するものである場合、そのアルキル四級アンモニウム塩構造1molあたり、金属塩を2mol以下、特に0.1~2molとすることが好ましい。また、有機高分子が、式(3)で示される有機高分子のように、アルキル四級アンモニウム塩構造がその高分子の主鎖に環状構造的に結合したものである場合、アルキル四級アンモニウム塩構造1molあたり、金属塩を0.5mol以上、特に1~15molとすることが好ましい。有機高分子と金属塩との比率がこの範囲外となると、導電率や成膜性が低下しやすい。

【0052】また、含窒素複素環式四級アンモニウム塩と金属塩との好ましい比率は、一般に、これらの合計1molあたり金属塩を0.3~0.9molとすることが好ましく、特に0.5~0.8molとすることが好ましい。

【0053】この発明の高分子固体電解質は、常法により製造することができ、有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩を溶媒に均一に溶解させることにより得ることができる。また、この発明の高分子固体電解質は、通常、膜の形態で使用されるが、膜状に形成する方法も常法によることができる。例えば、有機高分子、含窒素複素環式四級アンモニウム塩及び金属塩

10 を有機溶媒に溶解させ、この溶液を平坦な基板に広げ、溶媒を蒸発させるというキャスト法により高分子固体電解質膜を得ることができる。この場合、キャスト溶媒としては、低級アルコール、ニトロメタン等を好ましく使用することができる。

【0054】

【作用】この発明の高分子固体電解質においては、ハロゲン化アルミニウム塩等の金属塩が有機高分子のアルキル四級アンモニウム塩又は含窒素複素環式四級アンモニウム塩の対アニオンと錯形成し、(AlX₄)⁻等の擬正四面体構造を有する金属錯体が形成されることが考えられる。また、この発明の高分子固体電解質においては、その組成比により、(Al₂X₇)⁻のように1つの対イオンを共用した擬正四面体の二量体構造を有する金属錯体も形成され、これら双方の金属錯体が平衡状態にあると考えられる。そして、これらの錯イオンがキャリアイオンとして作用し、イオン導電性が発揮されることが考えられる。したがって、この発明において金属塩としてハロゲン化アルミニウム塩を使用した場合には、従来のリチウム系のイオン導電性高分子固体電解質よりもイオン導電率を著しく高くすることが可能となり、高密度容量の電池を実現することが可能となる。

【0055】また、この発明の高分子固体電解質においては、ハロゲン化アルミニウム塩等のキャリアイオンとなる金属塩を高濃度に含有させても、成膜性の低下やガラス転移点T_gが上昇することによる導電率の急激な低下は生じない。したがって、キャリアイオンを高濃度に含有させることにより、良好な成膜性及び可撓性を保持しつつイオン導電率を高くすることが可能となる。

【0056】さらに、この発明の高分子固体電解質においては、含窒素複素環式四級アンモニウム塩と金属塩とが常温溶融塩を形成するのでイオン導電率が高くなり、室温においても10⁻⁴~10⁻³ S/cmのイオン導電率を達成することが可能となる。

【0057】

【実施例】以下、この発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0058】参考例1 [有機高分子A、B (DAEC、DAPCの単独重合体)の合成]

約20mlの封管用ガラス性アンプル中に、DAEC又はDAPCと、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソ

ブチロニトリル (AIBN) 4 mg を加えた。そして、これを窒素置換装置につなぎ、ドライアイスメタノール浴を用いた真空脱気、窒素導入、融解の操作を3回繰り返し、最後に高真空下で封管した。次に、これを振盪式恒温槽を用いて65℃で24時間重合反応させた。これにより粘性の高い反応溶液を得た。得られた反応溶液を室温まで冷却後、開封し、メタノールに溶解させ、その溶液を20倍のアセトン中に攪拌しながら注ぎ入れた。これにより、白色の繊維状の固体を得た。得られた白色の固体をメタノール-アセトン系にて再沈操作を2~3回繰り返し、精製し、さらに精製物を減圧下において乾燥させた。その結果、所期のPDAEC又はPDAPCを収率20~40%で得た。なお、この有機高分子は、FT-IR及びCDC1, 中¹H-NMRで同定し、所期の有機高分子であることを確認した。

【0059】また、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) に代えて過酸化ベンゾイル (PBO) を使用しても同様に所期の有機高分子を得ることができた。

【0060】参考例2 [有機高分子C~H (共重合体) の合成]

約20 ml の封管用ガラス性アンプル中に、(i) DAE*

有機高分子の組成比 (mol%)

	DAEC	DAPC	PEM4	PEM9	MMA
有機高分子A	100				
有機高分子B		100			
有機高分子C	95		5		
有機高分子D	90		10		
有機高分子E	95			5	
有機高分子F	95				5
有機高分子G		95	5		
有機高分子H		90		10	

参考例3 [含窒素複素環式四級アンモニウム塩 (ブチルビリジニウムクロライド) の合成]

ニトロメタン中でビリジンと過剰のn-ブチルクロライドを24時間加熱還流し、次いで冷却し、ジオキサン中に反応溶液を注ぎ入れることにより結晶を析出させ、ブチルビリジニウムクロライド (BPC) の粗結晶を得た。これを、メタノール-ジオキサン系の溶媒で2~3回再結晶により精製し、十分に真空乾燥させた。

【0063】参考例4 [金属塩 (ハロゲン化アルミニウム塩) の前処理]

高純度化学 (株) 製の純度99.99%のハロゲン化アルミニウム塩を使用直前に真空乾燥した。

* C又はDAPCと、(ii) ポリエーテル構造を側鎖に有するメタクリレート系モノマー ($\text{CH}_2=\text{CCH}_3$, ($\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ (以下、PEM4と略する) 又は $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$, ($\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$ (以下、PEM9と略する)) と、(iii) メタクリル酸メチル (MMA) とを表1に示したモノマー組成比 (mol%) にしたがって加え、さらにアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を仕込んだ総モノマーのモル数に対して0.2~1.0 mol%を加え、攪拌して均一溶液にした。その後、上述のDAEC又はDAPCの単独重合体の合成と同様の操作を行った。その結果、所期の共重合体を収率30~40%で得た。得られた有機高分子のモノマー組成をCDC1, 中¹H-NMRで同定したところ、各モノマーの仕込み量に準じていることが確認できた。

【0061】なお、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) に代えて過酸化ベンゾイル (PBO) を使用しても同様に所期の有機高分子を得ることができた。

【0062】

【表1】

【0064】実施例1~38

(a) 高分子固体電解質フィルムの作成

上記参考例1で得たPDAEC (有機高分子A) を十分に脱水処理したエタノール中に添加し、十分に攪拌して均一溶液とした。

【0065】一方、参考例3で得たブチルビリジニウムクロライド (BPC) に、参考例4の処理を施した塩化アルミニウム AlCl_3 を、それらが次のモル比となるように少しずつ攪拌しながら加えた。

【0066】(BPCと AlCl_3 のモル比)

実施例 1~8 [BPC] : [AlCl_3] = 3 : 7

実施例 9～15 [BPC] : [AlCl₃] =
4 : 6

実施例 16～20 [BPC] : [AlCl₃] =
2 : 8

実施例 21～26 [BPC] : [AlCl₃] =
1 : 9

実施例 27～32 [BPC] : [AlCl₃] =
6 : 4

実施例 33～38 [BPC] : [AlCl₃] =
7 : 3

このとき、両者を混ぜ合わせるによりその混合物は
液化し、熔融塩を形成した。この熔融塩を上記のPDA
EC (有機高分子A) のエタノール溶液に、ドライアイ
スメタノール浴で冷却し、攪拌しながら少しずつ加え、
さらに全体が完全に溶解し、均一化するまで攪拌を続け*

*た。この場合、有機高分子のアルキル四級アンモニウム
塩のユニット (—NR₃Cl) 即ちDAECユニット
と、熔融塩を構成するBPCとAlCl₃との組成比
は、表2又は表3に示した値となるようにした。

【0067】その後、孔径0.45 μmにフィルターを
通し、不純物を除去し、キャスト法により成膜した。即
ち、溶液を底面が平滑なテフロン製シャーレに移し入
れ、40～60℃の温度範囲に設定した恒温器中で乾燥
窒素雰囲気下で溶媒を蒸発させ、さらに真空加熱下で溶
媒を完全に除去して乾燥させ、膜厚50～200 μm程
度の高分子固体電解質フィルムを得た。なお、このフ
ィルム作製工程は、すべて乾燥空気又は不活性ガス雰
囲気で行った。

【0068】

【表2】

PDAEC/BPC/AlCl₃系高分子固体電解質

	-NR ₃ Cl unit (mmol)	BPC (mmol)	AlCl ₃ (mmol)	BPC/AlCl ₃	フィルムの状態
実施例 1	1.00	0.043	0.10	3/7	透明、ガラス状膜
実施例 2	1.00	0.129	0.30	3/7	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例 3	1.00	0.214	0.50	3/7	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例 4	1.00	0.300	0.70	3/7	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例 5	1.00	0.428	1.00	3/7	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例 6	1.00	0.857	2.00	3/7	白濁、粘着性、ゲル状膜
実施例 7	1.00	1.290	3.00	3/7	白濁、粘着性、ゲル状膜
実施例 8	1.00	2.140	5.00	3/7	白濁、粘着性、ゲル状膜
実施例 9	1.00	0.067	0.10	4/6	透明、ガラス状膜
実施例10	1.00	0.200	0.30	4/6	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例11	1.00	0.333	0.50	4/6	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例12	1.00	0.467	0.70	4/6	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例13	1.00	0.667	1.00	4/6	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例14	1.00	1.333	2.00	4/6	白濁、粘着性、ゲル状膜
実施例15	1.00	3.333	5.00	4/6	白濁、粘着性、ゲル状膜

【0069】

【表3】

PDAEC/BPC/AlCl₃系高分子固体電解質

	-NR ₂ Cl unit (mmol)	BPC (mmol)	AlCl ₃ (mmol)	BPC/AlCl ₃	フィルムの状態
実施例16	1.00	0.075	0.30	2/8	透明、ガラス状膜
実施例17	1.00	0.125	0.50	2/8	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例18	1.00	0.175	0.70	2/8	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例19	1.00	0.250	1.00	2/8	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例20	1.00	0.500	2.00	2/8	白濁、柔軟性膜
実施例21	1.00	0.011	0.10	1/9	透明、ガラス状膜
実施例22	1.00	0.033	0.30	1/9	透明、ガラス状膜
実施例23	1.00	0.056	0.50	1/9	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例24	1.00	0.078	0.70	1/9	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例25	1.00	0.111	1.00	1/9	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例26	1.00	0.222	2.00	1/9	白濁、柔軟性膜
実施例27	1.00	0.150	0.10	6/4	透明、ガラス状膜
実施例28	1.00	0.450	0.30	6/4	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例29	1.00	0.750	0.50	6/4	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例30	1.00	1.050	0.70	6/4	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例31	1.00	1.500	1.00	6/4	白濁、柔軟性膜
実施例32	1.00	3.00	2.00	6/4	白濁、柔軟性膜
実施例33	1.00	0.233	0.10	7/3	透明、ガラス状膜
実施例34	1.00	0.700	0.30	7/3	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例35	1.00	1.167	0.50	7/3	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例36	1.00	1.633	0.70	7/3	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例37	1.00	2.333	1.00	7/3	白濁、柔軟性膜
実施例38	1.00	4.667	2.00	7/3	白濁、柔軟性膜

(b) 高分子固体電解質フィルムの性状評価

上記(a)で得た高分子固体電解質フィルムの室温における状態を目視で観察した。その結果を表2及び表3に示す。この表から、この系においては、BPCとAlCl₃からなる常温溶融塩の組成を、常温溶融塩が室温近傍で液体状態を取り得る組成とし、かつPDAECに対するAlCl₃の比率[Al³⁺]/[-NR₂Cl]を1より小さくすることにより無色透明で柔軟性に優れたフィルムが得られることがわかる。

(c) 高分子固体電解質フィルムのイオン導電率の評価

上記(a)で得た高分子固体電解質フィルムのイオン導電率を次のようにして測定した。即ち、高分子固体電解質フィルムを白金電極で圧着し、数時間60℃で加熱保存することにより白金電極-高分子固体電解質フィルム

の接触が十分に保たれるようにした。その後、定電圧複素インピーダンス法により半円弧部を得、その半円弧部に基づいて導電率を解析的に算出した。

【0070】なお、この測定は、温度可変式の恒温装置の中に評価セルを入れ、任意の温度で約1.5時間放置して定常状態にした後に行った。また、測定で用いた交流振幅電圧は30~100mVに設定し、交流周波数帯域は10⁻²~10⁷Hzとした。

【0071】また、解析に際しては、電極面積あるいはフィルムの厚さを変えることにより複数個の疑似半円弧成分を得、高分子固体電解質中のイオン導電に寄与する抵抗部を帰属させた。

【0072】イオン導電率の測定結果を、BPC:AlCl₃=3:7とした実施例2、4~7の高分子固体電

解質フィルムについては、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の温度領域での導電率 σ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットするアーレニウス型($1/T$ vs. $\log \sigma$)にプロットした。このプロット結果を図1に示す。また、BPC : AICl₃ = 4 : 6とした実施例12~14の高分子固体電解質フィルムについても同様に導電率をプロットした。このプロット結果を図2に示す。

【0073】図1から、BPC : AICl₃ = 3 : 7とした実施例2、4~7の高分子固体電解質フィルムは、室温近傍の温度領域において導電率が $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{ S/cm}$ という高い値を示すことがわかる。このとき $[A1^{3+}] / [-NR_3Cl]$ の値が2以上の実施例6、7は粘着性ゲル状膜であることから、導電率及び成膜性の両者を考慮すると、この系では、 $[A1^{3+}] / [-NR_3Cl] = 0.3\sim 1.0$ 程度とすることが好ましいことがわかる。

【0074】また、図1から、 $[A1^{3+}] / [-NR_3Cl]$ の値が大きくなるほど導電率の温度変化は小さくなる傾向があることがわかる。

【0075】図2から、BPC : AICl₃ = 4 : 6とした実施例12~14の高分子固体電解質フィルムについても、室温近傍の温度領域において導電率が $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{ S/cm}$ という高い値を示し、図1に示した実施例2、4~7の高分子固体電解質フィルムと同様の傾向を有することがわかる。

【0076】また、高分子固体電解質フィルムを構成するPDAEC、BPC、AICl₃の組成比と導電率との関係につき、 $[AICl_3] / ([AICl_3] + [BPC])$ に対して導電率(30 $^{\circ}\text{C}$)をプロットした。このプロット結果を図3に示す。

10

20

30

【0077】図3から、PDAECのアルキル四級アンモニウム塩構造に対するAICl₃の比率 $[AICl_3] / [-NR_3Cl]$ が0.3~1.0の範囲にある場合に、BPCとAICl₃からなる常温熔融塩の組成比 $[AICl_3] / ([AICl_3] + [BPC])$ が60~80%であると高い導電率が示されることがわかる。これに対して、 $[AICl_3] / [-NR_3Cl]$ が2.0の場合には、BPCとAICl₃からなる常温熔融塩が室温近傍で液体状態をとり得る組成であるときに高い導電率が示されることがわかる。

【0078】実施例39~52

(a) 高分子固体電解質フィルムの作成

有機高分子としてPDAEC(有機高分子A)に代えてPDAPC(有機高分子B)を使用する以外は実施例1と同様にし、PDAPCとBPCとAICl₃の組成を表4に示したように変えて種々の高分子固体電解質フィルムを作成した。この場合、BPCとAICl₃のモル比率は次の通りとした。

【0079】(BPCとAICl₃のモル比率)

実施例39~42 $[BPC] : [AICl_3] = 3 : 7$

実施例43~46 $[BPC] : [AICl_3] = 4 : 6$

実施例47~49 $[BPC] : [AICl_3] = 2 : 8$

実施例50~52 $[BPC] : [AICl_3] = 6 : 4$

【0080】

【表4】

PDAPC/BPC/AlCl₃ 系高分子固体電解質

	-NR ₃ Cl unit (mmol)	BPC (mmol)	AlCl ₃ (mmol)	BPC/AlCl ₃
実施例39	1.00	0.129	0.30	3/7
実施例40	1.00	0.214	0.50	3/7
実施例41	1.00	0.300	0.70	3/7
実施例42	1.00	0.428	1.00	3/7
実施例43	1.00	0.200	0.30	4/6
実施例44	1.00	0.333	0.50	4/6
実施例45	1.00	0.467	0.70	4/6
実施例46	1.00	0.667	1.00	4/6
実施例47	1.00	0.125	0.50	2/8
実施例48	1.00	0.175	0.70	2/8
実施例49	1.00	0.250	1.00	2/8
実施例50	1.00	0.450	0.30	6/4
実施例51	1.00	0.750	0.50	6/4
実施例52	1.00	1.050	0.70	6/4

(b) 高分子固体電解質フィルムの性状評価

上記(a)で得た高分子固体電解質フィルムの室温における状態を目視で観察した。その結果、いずれの高分子固体電解質フィルムも無色透明で柔軟性に優れたものであった。

(c) 高分子固体電解質フィルムのイオン導電率の評価
上記(a)で得た高分子固体電解質フィルムのイオン導電率を実施例1と同様に測定した。

【0081】得られた導電率を $[AlCl_3] / ([AlCl_3] + [BPC])$ に対してをプロットした。このプロット結果を図4に示す。

【0082】図4から、有機高分子としてPDAPCを使用したこの実施例2の高分子固体電解質フィルムの導*

*電率は、PDAECを使用した実施例1に比べると若干低い、高分子固体電解質フィルムとしては十分に高い導電率を示していることがわかる。このことから、有機高分子の側鎖のアルキル四級アンモニウム塩構造を一部置換しても、導電率はほとんど変わらないことがわかる。

【0083】実施例53～55

表5に示したように、実施例11の高分子固体電解質フィルムにおいて、AlCl₃に代えてAlBr₃、又はAlI₃を使用する以外は実施例11と同様にして高分子固体電解質フィルムを作成した。

【0084】

【表5】

	アルミニウム塩 AlX ₃	組成 (モル比) -NR ₃ Cl : BPC : AlX ₃	フィルムの状態
実施例53	AlCl ₃	1.00 : 0.30 : 0.70	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例54	AlBr ₃	1.00 : 0.30 : 0.70	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例55	AlI ₃	1.00 : 0.30 : 0.70	透明、柔軟性、自己支持型膜

得られた高分子固体電解質フィルムの室温における状態を目視で観察したところ、これらはいずれも無色透明で柔軟性に優れたものであった。

【0085】また、これら高分子固体電解質フィルムの30℃におけるイオン導電率を実施例1と同様に測定した。この結果を図5に示す。

【0086】図5から、高分子固体電解質フィルムに使用するハロゲン化アルミニウムのハロゲンイオンを Cl^- 、 Br^- 、 I^- と変えると、その順に導電率が若干低下する傾向が見られるが、いずれのハロゲンイオンからなるハロゲン化アルミニウムを使用した高分子固体電解質フィルムも 10^{-4} S/cm 程度の高い導電率を示していることがわかる。したがって、いずれのハロゲン化物イオンもキャリア体として良好に作用することがわかる。

*

共重合体系の高分子固体電解質

共重合体		組成 (モル比)	フィルムの状態
		-NR ₃ Cl : BPC : AlCl ₃	
実施例56	C	1.00 : 0.30 : 0.70	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例57	D	1.00 : 0.30 : 0.70	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例58	E	1.00 : 0.30 : 0.70	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例59	F	1.00 : 0.30 : 0.70	透明、柔軟性、自己支持型膜

得られた高分子固体電解質フィルムの室温における状態を目視で観察したところ、これらはいずれも無色透明で柔軟性に優れたものであった。この場合、共重合体である有機高分子のモノマー組成に関し、PEM4が5mol%の有機高分子Cを使用した高分子固体電解質フィルム（実施例56）よりも10mol%の有機高分子Dを使用した高分子固体電解質フィルム（実施例57）の方が柔軟性が大きく、また、PEM4を使用した高分子固体電解質フィルム（実施例56）よりもポリエーテル構造の長いPEM9を使用した高分子固体電解質フィルム（実施例58）の方が柔軟性が大きかった。したがって、有機高分子を得るにあたり、共重合させるモノマーPEM4又はPEM9の構成比をあげ、また共重合させるモノマーのポリエーテル構造の側鎖を長くすると、高分子固体電解質フィルムの柔軟性を向上させられることがわかる。なお、参考のため、実施例4のイオン導電率も図6にあわせて示した。

*

PDMPC/BPC/AlCl₃系高分子固体電解質

	DMPC unit	BPC	AlCl ₃	DMPC : BPC : AlCl ₃	フィルムの状態
	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(モル比)	
実施例60	5	65	30	1 : 13 : 6	粘着性、ゲル状膜
実施例61	10	60	30	1 : 6 : 3	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例62	15	55	45	1 : 3.67 : 3	透明、柔軟性、自己支持型膜
実施例63	20	25	70	1 : 1.25 : 3.5	透明、柔軟性、自己支持型膜

得られた高分子固体電解質フィルムの室温における状態を目視で観察した。その結果を表7に示す。

【0093】また、これら高分子固体電解質フィルムの導電率を実施例1と同様に測定し、得られた導電率 σ を

*【0087】実施例56～59

表6に示したように、実施例4の高分子固体電解質フィルムにおいて、有機高分子としてPDAEC（有機高分子A）に代えて共重合体（有機高分子C～F）を使用する以外は実施例4と同様にして高分子固体電解質フィルムを作成した。

【0088】

【表6】

20※【0089】また、これら高分子固体電解質フィルムの30℃におけるイオン導電率を実施例1と同様に測定した。この結果を図6に示す。

【0090】図6から、有機高分子を得るにあたり、共重合させるモノマーPEM4又はPEM9の構成比をあげ、また共重合させるモノマーのポリエーテル構造の側鎖を長くすると、高分子固体電解質フィルムの導電率が低下することがわかる。

【0091】実施例60～63

有機高分子として平均分子量が500000のPDMP Cを使用し、また、PDMP Cを構成するDMPCユニット、BPC、AlBr₃の構成比を表7に示すように変えた以外は実施例1と同様にして高分子固体電解質フィルムを作成した。

【0092】

【表7】

50アーレニウス型 ($1/T$ vs. $\log \sigma$) にプロットした。このプロット結果を図7に示す。なお、比較のため、PEOとLiClO₄ ($[\text{Li}^+]/[\text{EtO unit}] = 0.02$) からなる高分子固体電解質フィルム

の導電率を同様にアーレニウス型にプロットし、図7に示した。

【0094】図7から、この実施例60、61の高分子固体電解質フィルムの導電率は、室温で 10^{-3} S/cm以上の高い値を示し、非常に優れた導電特性を有していることがわかる。

【0095】

【発明の効果】この発明によれば、電子導電性のおそれがなく、室温付近でも高いイオン導電性を発揮し、かつ成膜性、機械強度、柔軟性にも優れた高分子固体電解質を得ることが可能となる。したがって、この発明の高分子固体電解質は全固体型の電池あるいは他の電気化学的デバイス材料として有用なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の高分子固体電解質膜の温度と導電率の*

*関係図である。

【図2】実施例の高分子固体電解質膜の温度と導電率の関係図である。

【図3】実施例の高分子固体電解質膜の、PDAEC、BPC、AlCl₃の組成比と導電率との関係図である。

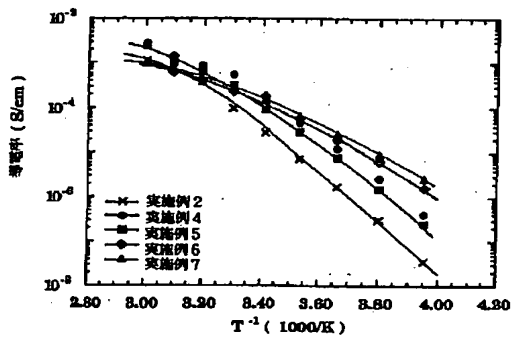
【図4】実施例の高分子固体電解質膜の、PDAEC、BPC、AlCl₃の組成比と導電率との関係図である。

10 【図5】実施例の高分子固体電解質膜の、ハロゲン化アルミニウムの種類と導電率との関係図である。

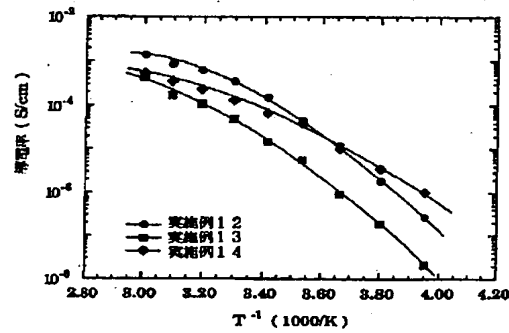
【図6】実施例の高分子固体電解質膜の、有機高分子の種類と導電率の関係図である。

【図7】実施例の高分子固体電解質膜の温度と導電率の関係図である。

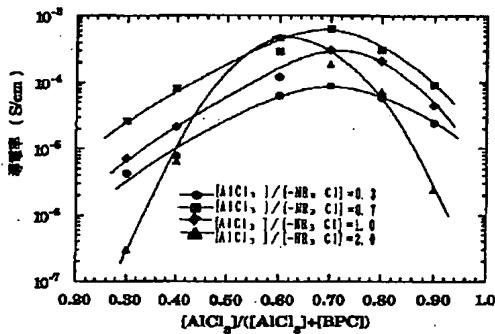
【図1】



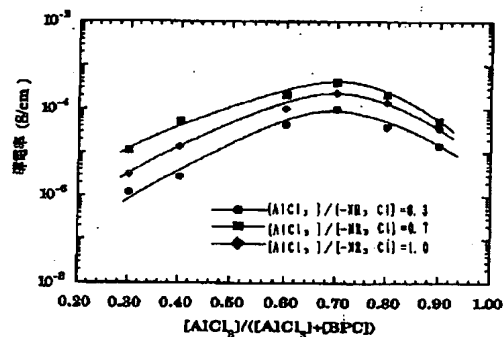
【図2】



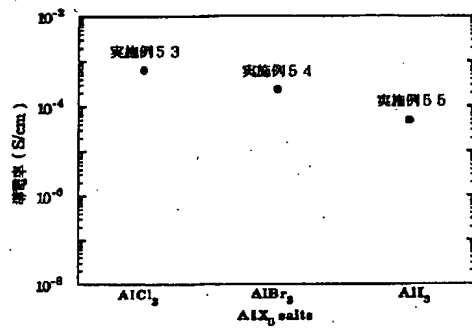
【図3】



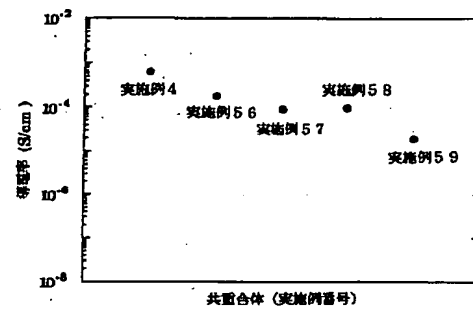
【図4】



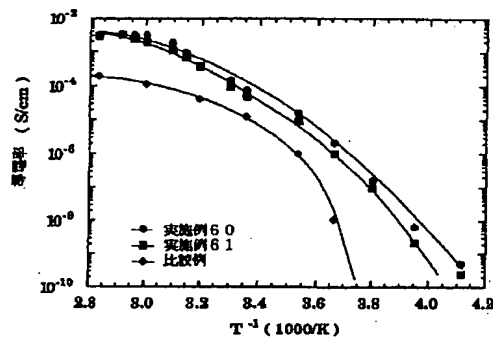
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 浩一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内